

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-307427

(43)Date of publication of application : 17.11.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/087

(21)Application number : 09-132961

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.05.1997

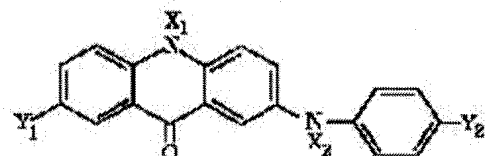
(72)Inventor : CHIBA TATSUHIKO

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

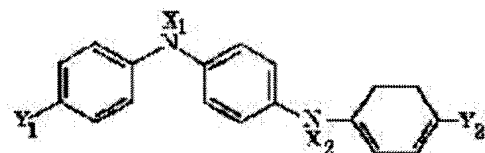
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the electrostatic charge image developing toner capable of forming a magenta color image restrained from fogging in the early time of development and superior in chargeability characteristics and extremely sharp and superior in light shielding performance by incorporating a quinacridone type colorant in the toner grains containing a specified amount of a specified compound.

**SOLUTION:** The toner grains obtained by polymerizing a polymerizable monomer composition containing a polymerizable monomer and the quinacridone type colorant contains the compound represented by formula I and/or the compound represented by formula II in a total amount regulated to  $\leq 500$  ppm. In formulae I and II, each of X1 and X2 is an H atom or a methyl group; and each of Y1 and Y2 is an H or halogen atom or a methyl group. If this or these compounds are contained in an excessive amount, chargeability characteristics is lost and fog occurs in the early times, thus permitting the toner to be restrained from the occurrence of fog in the early time of development and to form a magenta color image extremely sharp and superior in light shielding performance.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3387776

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

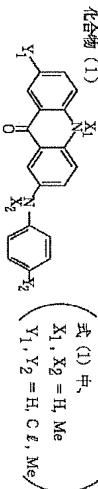
(31) Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 3 G 9/08 9/087		識別記号 F I G 0 3 G 9/08 3 6 1 3 2 1 3 8 4	
(21) 出願番号	特願平9-132961	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)5月8日	(72) 発明者	千葉 建彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)
		審査請求	未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

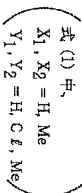
(57) 【要約】

【課題】 画素初期におけるカブリを抑え、帯電特性に優れた極めて鮮明で耐光性に優れたヤセゼンタカラー画像が得られる静電荷像現像用トナーの提供。

【解決手段】 重合性単量体と着色剤とを含む重合性単



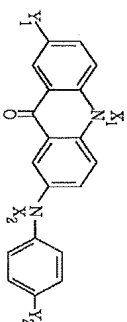
量体組成物を重合して得られるトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、着色剤がキナクリドン系着色剤であって、且つトナー粒子中に含有される下記の化合物 (1) 等の含有量が500 ppm以下に制御されている静電荷像現像用トナー。



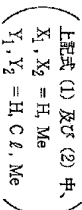
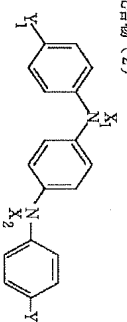
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも重合性単量体と着色剤とを含む重合性単量体組成物を重合して得られるトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、着色剤がキナクリドン系着色剤であって、且つ上記トナー粒子中の下記一般式で示される化合物 (1) 及び/又は化合物 (2) の含有量が500 ppm以下に制御されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

化合物 (1)



化合物 (2)



【請求項 2】 化合物 (1) 及び/又は化合物 (2) の含有量が100 ppm以下である請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 キナクリドン系着色剤が、C. I. Pigment Orange 48、C. I. Pigment Orange 49、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 202、C. I. Pigment Red 206、C. I. Pigment Red 208、C. I. Pigment Red 209、C. I. Pigment Violet 4 19 及び C. I. Pigment Violet 4 2 のいずれかである請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 トナー粒子中に、酸面が5〜20 mg/KOH/g の極性脂質を含有する請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷像を現像するための静電荷像現像用トナーに関する。更に詳しくは、高面質で色再現性に優れ、帯電的に安定したフルカラー用トナーとして好適なヤセゼンタ色の静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

(2)

2

【従来の技術】 近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターが実用化され、解像力や階調性はもとより、色むらのない色再現性に優れた高画質画像が得られるようになった。デジタルフルカラー複写機においては、色画像原稿を、B (ブルー)・G (グリーン)・R (レッド) の各色フィルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した20 μm〜70 μm のドット径からなる潜像を、Y (イエロー)・M (マゼンタ)・C (シアン)・B (ブラック) の各色の現像剤を用い減色混合作用を利用して現像する。この場合、白黒複写機と較べ多量の現像剤を感光体から転写材に転写させる必要があることや、将来の更なる高画質化に対応すべく、より微小ドット潜像に対応し、忠実に現像し得るように微小粒径の現像剤への要求が予想される。

【0003】 しかし、高画質化の要求に伴いトナー粒径を小さくすると、フルカラー画像の解像力や鮮映度は確かに満足のおく方向となるが、微粒子化に伴って様々な影響が生じることが分かってきた。先ず、トナー粒径を小さくすると、トナー内における着色剤の偏在がそれだけ大きくなり、このため帯電特性に影響を受け易くなるという問題が生じる。従って、従来以上に、カラートナー各色のトナー粒子内における着色剤の分散が良好で、バランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有するトナーが要求される。

【0004】 又、このトナー粒径の微粒子化の流れに対し、製造法の観点からも下記のような課題が生じてきた。従来、電子写真プロセスに用いる現像剤は、一般的には、ポリエタレン、スチレン・アクリル共重合体、エポキシ樹脂等の結着樹脂に、着色剤や荷電制御剤、更には離型剤を加えて溶融混練し、均一に分散せしめた後、所定の粒度で粉砕し、更に、粉砕物中の過剰の微粉及び粗粉を分級器を用い除去する粉砕法によりトナー粒子を製造し、現像剤としている。しかしながら、粉砕法により得られたトナー粒子のコールダー・カウンターにより測定した平均粒度が、7 μm 以下と微小になるに従い、従来では製造の際に問題にならなかった使用原材料の均一分散性や、効率性の高い粉砕性、更には、シヤーマナ粒度分布のトナー粒子の分級等が極めて難しくなる傾向にある。加えて、粉砕法によって得られるトナー粒子では、顔料の露出や、各トナー粒子間の屈折が生じ易くなるため、顔料そのものの吸湿性等に伴う帯電性の制御が重要な課題となってきた。

【0005】 これに対し、近年製造法の観点よりこの課題の解決を図るものとして、重合性単量体を媒体中で直接重合してトナーを得るという製造法 (以下、重合法と呼ぶ) がクローズアップされるようになってきた。重合法とは、例えば、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報及び特公昭51-14895号公報等に提案されているような、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有し、更に必要に応じて、重合開始

50

剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を、均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を用い、この単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続相、例えば、水相中に適当な攪拌機を用いて分散させ、同時に重合反応を行わせて、所望の粒径を有するトナー粒子を得る方法である。

【0006】この重合法によるトナーの製造方法では、粉砕工程を必要としないため、現像剤に融性を付与せしめる必要がなく、シヤアノ粒度分布を保ったままでトナー粒径の微小粒径化が容易に行える。又、油滴表面が均一となるために、極性物質をトナー粒子表面に均一に存在させることができるため、帯電分布もシヤアノとなる。加えて、トナー粒子の表面に、疎水性の材料である膜型剤や着色剤等が露出しすらないため、トナー粒径が微小となっても、実質的に膜型剤や着色剤等の影響は極めて小さい。

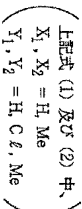
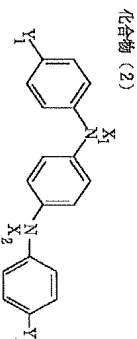
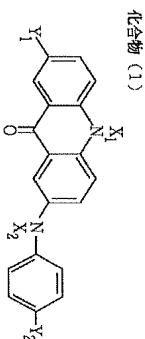
【0007】  
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、重合法によるトナーの製造方法は、以上のように、トナーの微粒子化に対して優れた特徴を有しているが、特に、トナー中に含有させる着色剤の種類によっては、粉砕法により得られたトナーの場合と比較して帯電速度の低下が見られ、潜像の微小ドットに対応し、原稿に忠実な再現性が得られず、高画質が得られない場合があった。特に、キナクリドン系顔料は、鮮明なマゼンタ色を与え、且つ、耐光性に優れた堅牢度の高い顔料であり、カラートナーの着色剤として有用であるが、キナクリドン系顔料をトナー中に含有させた場合にこの傾向が強かった。

【0008】従って、本発明の目的は、上述の如き欠点を解決した静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。即ち、本発明の目的は、前記初期におけるカラーを抑え、帯電特性に優れた静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。更に、本発明の目的は、極めて鮮明で耐光性に優れたマゼンタ色のカラー画像が得られる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記した本発明の目的は、下記の発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含む重合性単量体組成物を重合して得られるトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、着色剤がキナクリドン系着色剤であって、且つ上記トナー粒子中の下記一般式で示される化合物(1)及び/又は化合物(2)の含有量が500ppm以下に制御されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0010】



【0011】本発明の静電荷像現像用トナーは、特に、トナー中に含有された着色剤が、C. I. Pigment Orange 48, C. I. Pigment Orange 49, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 202, C. I. Pigment Red 206, C. I. Pigment Red 208, C. I. Pigment Violet 19, C. I. Pigment Violet 42等のキナクリドン系顔料である場合に優れた効果が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、重合法によって形成されるものであるが、その構成材料のうちの着色剤がキナクリドン系着色剤であって、且つ重合トナー粒子中に上記一般式で示される化合物(1)及び/又は化合物(2)の含有量が500ppm以下に制御されていることを特徴とする。先ず、以下に、本発明の静電荷像現像用トナーを上記のように構成した理由について説明する。

【0013】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、重合法によってトナーを製造した場合には、着色剤として、ジノン顔料やイエロー顔料を使用した場合と比較し、マゼンタ用の着色剤として使用されるキナクリドン顔料を使用すると、トナー表面への着色剤の偏りが顕著となることを見だし、更に、この原因として、顔料中に含まれる上記の式で表される化合物(1)及び/又は化合物(2) (以下、化合物(1)等と呼ぶ)の量が重要な要因となっており、これらの化合物の含有量が特定の値以下となるような制御を行えば、帯電特性の向上が図られることを知見して本発明に至った。

【0014】即ち、これは、上記の式で表される化合物

(1)等は、いずれも正の帯電性を有する化合物であり、トナーに対する帯電阻害効果と、トナー表面に顔料を局在化させる効果を有するため、結果として、トナー粒子中にこれらの化合物の含有量が多いと帯電速度が低下してしまい、画像上への初期ガリ等の影響が現れるものと考えられる。

【0015】又、本発明において、その含有量を制御するよう構成した上記の化合物(1)等は、その詳細は不明であるが、キナクリドン系顔料を製造する際に副生成物として得られるものである。そしてそれは、公知のキナクリドン粗顔料製造法においては勿論のこと、その後に関与された製造方法である。例えば、米国特許2,969,366号明細書、米国特許2,821,529号明細書、米国特許3,793,327号明細書、米国特許3,160,510号明細書、米国特許2,969,366号明細書、米国特許4,310,359号明細書等に記載されている全てのキナクリドン系顔料の製造方法において発生する。しかし、本発明者らの検討によれば、製造の際に、強酸や多量の熱による処理が少ない方法を適宜選択することによって、これらの化合物の量を減少させることが可能であることがわかった。又、これに加えて、顔料生成後も、カルボン酸や希硫酸等の酸、テトラヒドロフランやジメチルスルホキシド等の有機溶媒や熱水等による公知の洗浄方法を繰り返すことによつてほとんど除去することが可能であることがわかった。更に、本発明の静電荷像現像用トナーのように、重合法でトナーが製造される場合にあっては、水性媒体中で重合させる工程等の過程においても、上記の化合物(1)等の量を減少させることが可能であることがわかった。従つて、これらの方法を考慮すれば、トナー粒子中の上記の化合物(1)等の含有量を適正な値に制御することが可能であり、本発明の静電荷像現像用トナーが容易に得られる。

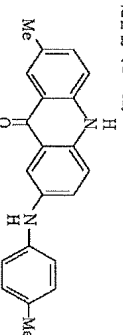
【0016】特に、先的一般式で表される化合物(1)等がトナー粒子中に含有された場合には、帯電阻害性を示すのは、キナクリドン系顔料のうちでも、化合物(1)或いは化合物(2)の構造に類似な化合物である顔料、具体的には、C. I. Pigment Orange 48, C. I. Pigment Orange 49, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 202, C. I. Pigment Red 208, C. I. Pigment Red 209, C. I. Pigment Violet 19, C. I. Pigment Violet 42等の顔料であることがわかった。従つて、これらの顔料を含むトナーの場合に、特に、本発明のような構成とすれば、その帯電阻害性が改善され、良好な帯電特性を有するトナーが得られる。

【0017】上記した一般式で示される化合物(1)等

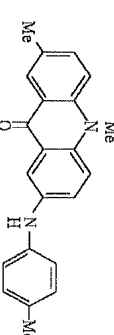
としては、具体的には、下記に挙げる化合物(1-A)、(1-B)及び(1-C)、更に、化合物(2-A)及び(2-B)が挙げられる。そして、これらの中でも、構造的には、2級アミンを多く含む下記の構造を有する(1-A)及び(1-B)の化合物の含有量が多いと、帯電阻害性が大きく、得られる画像上に初期のカブリを生じ易い。従つて、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、特に、これらの構造を有する化合物が、トナー中に含有されないように極力抑制することが好ましい。

【0018】

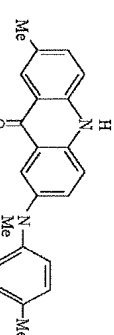
化合物(1-A)



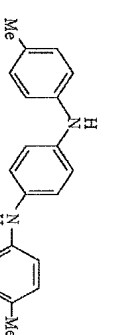
化合物(1-B)



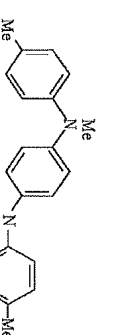
化合物(1-C)



化合物(2-A)



化合物(2-B)



【0019】本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、先的一般式で表される化合物(1)等の含有量を、トナー全量に対し、500ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは20ppm以下と、極力トナー中にこれらの化合物が含まれないようにすることが好ましい。即ち、トナー中の化合物(1)等の含有量が500ppmを超えると、トナー帯電の立ち上がりを阻害し、複写機等に搭載した場合に初期画像にカブリが生じ易くなる。

【0020】本発明の静電荷像現像用トナーにおける、



直接重合方法を用いる場合には、具体的には、以下の如き製造方法によってトナーを製造することができ。先ず、重合性単量体中に、着色剤、必要に応じて低軟化物質からなる離型剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザーや超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を作製し、これを分散剤が均一に含有されている分散媒中にいれて、通常の攪拌機またはホモミキサーやホモジナイザー等により分散せしめる。その際には、好ましくは、単量体組成物の流動が所望するトナー粒子のサイズを有するようになるように、攪拌速度及び時間を調整して造粒する。造粒後は、分散安定剤的作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えばよい。

【0035】上記した造粒工程に続いて単量体の重合を行なうが、重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。又、重合反応後半に昇温してもよく、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するため、反応後半、又は反応終了後に一部水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄及びろ過して回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して、水300～3,000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0036】次に、本発明で用いた各種の測定方法について述べる。先ず、粒度分布の測定方法について述べる。トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターT-A-II型（コールター社製）或いはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、更に、個数分布及び体積分布を出力するためのインターフェイス（目録機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続したものをを用いる。又、測定の際に用いる電解液には、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製して用いるが、例えば、ISOTON R-II（コールターサイエネチアインクジャパン社製）を使用できる。測定法としては、上記の電解液濃度約100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくは、アルキルベンゼン系アルコキシ酸を0.1～5mlに加え、更に測定試料を2～20mg加える。そして、試料を懸濁した電解液を、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記したコールターマルチサイザーによりアベーチヤーとして100μmアベーチヤーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。そして、その体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D4：各チャネルの中央値をチャネルの代表値とする）を求めた。

【0037】次に、本発明で使用する樹脂の分子量の測定方法について述べる。本発明において、樹脂の分子量

は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。具体的なGPCの測定方法としては、予め、現像剤をソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に離型剤等の低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えば、クロロホルム等で充分洗浄し得た抽出を行った後、THF（テトラヒドロフラン）に可溶した溶液を、ボア径が0.3μmの耐溶剤性メソポアシリカゲルで透過し、これを測定用サンプリングとした。そして、オクターズ社製の分子重量測定装置Y150Cを用い、カラム構成を、昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結したものとし、標準ポリスチレン樹脂の流量線を用いて分子量を測定した。

【0038】次に、本発明において用いた摩擦帯電電量測定方法について述べる。図1は、トナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、下記のようにして測定する現像剤を準備する。摩擦帯電量を測定しようとするトナー（外添剤はない）と、キヤリアとの混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約5分間手で振とうして帯電量測定用の現像剤とする。尚、キヤリアはシリコンコートされたフエライトキヤリア（400メタリジシリコン品）とし、トナーとキヤリアの重量比は7：93とする。

【0039】次に、図1に示すように、底に500メキシンのスクリーン3のある金属製の測定容器2に、上記の混合物（現像剤）W<sub>0</sub>（g）を約0.5～1.5g入れ、金属製の蓋4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW<sub>1</sub>（g）とする。次に、測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁性の吸引機において、吸引口7から吸引し、風量調節弁6を調整して真空計8の圧力を2,450hPaとする。この状態で充分、好ましくは2分間程度吸引を行いトナーを吸引除去する。

【0040】このときのトナーの摩擦帯電電量Q（mC/kg）はトナー100%補正をすると下記のように定義される。

$$Q = \frac{(W_1 - W_2)}{T \times W_0} \times \frac{C \times V}{(W_1 - W_2)} = \frac{C \times V}{T \times W_0}$$

（上記式中、V（ボルト）は電圧計9の電位、C（μF）は8のコнденサ容量、W<sub>2</sub>（g）は吸引後の測定容器の重量、Tはトナー／キヤリア比である。）

【0041】又、トナーの環境帯電安定性は、上記のようにして測定したトナーの摩擦帯電電量Qの高温高湿下（35℃、90%RH）での値と、低温低湿下（15℃、10%RH）での値の差[ΔQ（mC/kg）]を用いて評価した。

【0042】次に、本発明で使用する極性樹脂等の樹脂の測定方法について述べる。トナーサンプリング2～10gを200mlの三角フラスコに秤量し入れ、更にこの中に、メタノール：トルエン＝30：70の混合溶媒約

50mlを加えてトナーを溶解させる。そして、0.1%のブロマチモールブルーとフエノールレッドの混合指示薬を用い、予め滴定された0.1N-水酸化カリ／エタノール溶液で滴定し、アルコホルカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。

$$\text{酸価} = \text{KOH (ml 数)} \times F \times 5.6.1 / \text{試料重量 (g)}$$

（上記式中Fは、0.1N-水酸化カリ／エタノール溶液のフアクターである）

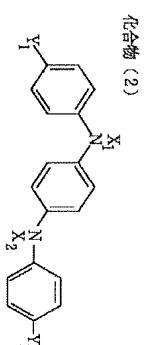
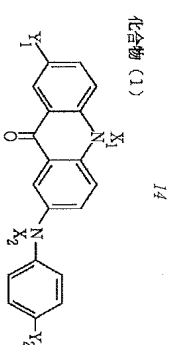
【0043】次に、本発明における着色力の評価方法について述べる。先ず、本発明のトナー7重量部に對し、シリコン樹脂コーティングされたフエライトキヤリア9重量部を混合して現像剤とする。得られた現像剤を用いて、定着温度を可変とし、定着オイル塗布機構を省くよう改造したキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機にて、潜像を転写材上転写し、画像を得た。このとき定着条件は転写材としては、光沢度4の珪量99g/m<sup>2</sup>の紙を用い、トナーのり量0.5～0.7mg/cm<sup>2</sup>の単色ベタ画像を得て、該画像の光沢度が10～15になるよう定着温度を調整した。本発明において、トナーのり量0.5mg/cm<sup>2</sup>の単色ベタ画像の画像濃度をもって着色力とする。

【0044】尚、画像の光沢度の測定は、JIS Z 8741の方法2に準拠して行い、画像濃度は、反射濃度計RD918（バクベス社製）で測定した。

【0045】

【実施例】本発明を以下に実施例を示すことでより具体的に説明する。

【着色剤の調製例1】90部の水と、下記一般式で表される化合物（1）及び／又は化合物（2）を1.2%含有しているジメチルキナクリドン粗結晶物（Pig. Red 122）10部よりなる懸濁物を、25℃に保ち、しながら攪拌式ボールミルで粉砕し、その後吸引濾過し、繰り返し水洗浄を行い、80℃の恒温槽で乾燥させることで化合物（1）等を0.91%含有しているジメチルキナクリドン（a）を得た。



$$\left( \begin{array}{l} \text{上記式 (1) 及び (2) 中、} \\ X_1, X_2 = \text{H, Me} \\ Y_1, Y_2 = \text{H, Cl, Me} \end{array} \right)$$

【0046】【着色剤の調製例2】着色剤の調製例1の処方の中で、90部の水を90部のジメチルホルムアミドに代えた以外は実施例1と全て同様にして行い、化合物（1）等を0.07%含有しているジメチルキナクリドン（b）を得た。

【0047】【着色剤の調製例3】着色剤の調製例2の中で、水洗浄工程数を減らしたこと以外は実施例1と全て同様にして行い、化合物（1）等を0.27%含有しているジメチルキナクリドン（c）を得た。

【0048】実施例1

すめ、0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液と、1MのCaCl<sub>2</sub>水溶液とを用意する。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用の四つフラスコ中に、イオン交換水710重量部と、0.1MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450重量部とを入れ、回転数を12,000回転に調整し、液温が65℃となるように加温せしめた。次に、この状態のフラスコ内に、1.0MのCaCl<sub>2</sub>水溶液68重量部を徐々に添加して分散媒を調製した。得られた分散媒では、微小な粒子状の難水溶性分散剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が均一に分散されていた。

【0049】一方、下記の成分からなる混合物をアトマイザーを用いて3時間分散させた後、これに重合開始剤である2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルピロニトリル）を2.1重量部を添加して分散させて重合性単量体組成物を得た。

・ スチレン単量体	16.5重量部
・ ノブチルアクリレート単量体	3.5重量部
・ ジメチルキナクリドン（b）	2.0重量部
・ 飽和ポリエステル樹脂酸-アトマイゼン変性ビスフェノールA（酸価15、ビーク分子重量：6000）	1.0重量部
・ サリチル酸金属化合物	2重量部
・ エステルアクリル酸（極大ビーク値64.4℃）	3.5重量部

【0050】先に調製した分散媒中に、上記で得られた数値を維持しつつ15分間造粒した。その後、高速攪拌器からブローベア攪拌羽根による攪拌機に攪拌器を変え、5

0回転で攪拌しつつ内温60℃で4時間、その後80℃に昇温させ4時間、重合を計8時間継続させた。重合終了後、スラリーを冷却し、希塩酸を添加して分散剤を除去せしめた。更に、洗浄し、その後乾燥を行うことで本実施例のヤセントナー粒子を得た。上記で得られたトナー粒子を、コーラターカウスターで測定したところ、重量平均粒径が6.2 $\mu$ mで、個数変動係数が2.8%であり、トナーの酸価は、0.07mg KOH/gであり、熱硫酸抽出によって測定した化合物(1)等の定量値は38ppmであった。

【0051】次に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添し、流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、現像剤の下での2枚枚耐久後も現像性が低下することなく、安定して、鮮明且つ良好なヤセントナー画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帯電性の低下によって起こる飛散の現象は生ぜず、安定したヤセントナー画像が得られた。

#### 【0052】比較例1

実施例1の処方の中で、顔料をジチルキナクリドン(a)に変更した以外は実施例1と同様に処理して、比較用のヤセントナーを得た。得られたトナーの重量平均径は6.5 $\mu$ mであり、個数変動係数が3.5%であった。又、トナーの酸価は0.07mg KOH/gであり、熱硫酸抽出によって測定した化合物(1)等の定量値は580ppmであった。次に、実施例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。

【0053】更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。この結果、23℃、60%RHの条件下、2枚枚耐久の初期画像において、トナー飛散及びカブリが生じており、実施例1で得られたヤセントナー画像と比べ劣るものであった。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、飛散等の現象が生じた画像が得られた。

#### 【0054】実施例2

実施例1の処方の中で、顔料をジチルキナクリドン(c)に変更した以外は実施例1と同様に処理して、本

実施例のヤセントナーを得た。得られたトナーの重量平均径は6.3 $\mu$ mであり、個数変動係数は4.0%であった。又、酸価は0.07mg KOH/gであり、熱硫酸抽出によって測定した化合物(1)等の定量値は150ppmであった。次に、実施例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。

【0055】更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。この結果、23℃、60%RHの条件下、初期画像で僅かなカブリが生じたものの、2枚枚耐久後も現像性が低下することなく、安定して、鮮明且つ良好なヤセントナー画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帯電性の低下によって起こる飛散の現象は生ぜず、安定したヤセントナー画像が得られた。

#### 【0056】実施例3

実施例2の処方の中で、結着樹脂の処方、飽和ポリエステルアデルレフタル酸-アロピレンオキサイド変性ビスフェノールA-トリメリット酸(酸価4.2、ビーク分子重:11000)を10重量部に代えた以外は実施例1と同様に処理して、本実施例のヤセントナーを得た。得られたトナーの重量平均径は7.0 $\mu$ mであり、個数変動係数は3.4%であった。又、酸価は0.02mg KOH/g、熱硫酸抽出によって測定した化合物

(1)等の定量値は180ppmであった。次に、実施例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。

【0057】更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。この結果、23℃、60%RHの条件下、初期画像で僅かなカブリが生じたものの、2枚枚耐久後も現像性が低下することなく、安定して、鮮明且つ良好なヤセントナー画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帯電性の低下によって起こる飛散の現象が僅かに生じたが、実用上問題ないレベルであった。

【0058】上記の実施例及び比較例で得られたトナーの物性を、下記の表1にまとめて示した。

表1：実施例、比較例で得られたトナーの物性

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
重量平均粒径 ( $\mu$ m)	6.2	6.3	7.0	6.5
変動係数 (%)	2.8	4.0	3.4	3.5
樹脂樹脂の酸価(mgOH/g)	15	15	4.2	15
トナー酸価 (mgOH/g)	0.07	0.07	0.02	0.07
化合物(1)の含有量 (ppm)	38	150	180	580
ΔQ1 (mC/kg)	2	4.1	5.3	12
2枚枚耐久後帯電電量 (mC/kg)	-29.2	-28.7	-28.3	-26.4
備考			放置後帯電初期及び放置低下が値にあり	低下がある

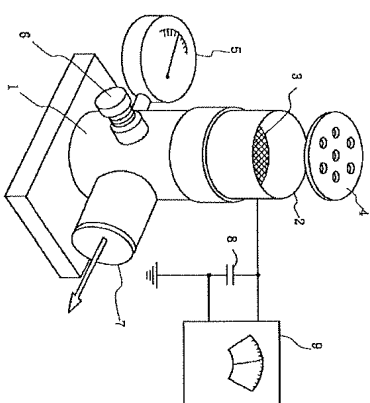
#### 【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、印刷初期におけるカブリを抑え、帯電特性に優れ、極めて鮮明で耐光性に優れたヤセントナー色のカラー画像が得られる静電荷像現像用カラートナーが提供される。更に、本発明によれば、製造安定性や、得られるトナーの環境帯電安定性に優れた静電荷像現像用カラートナーが提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】トナーのトリボ帯電量を測定する装置の概略を示す説明図である。

【図1】



#### 【符号の説明】

- 1：吸引機
- 2：測定容器
- 3：メッシュスクリーン
- 4：蓋
- 5：真空計
- 6：風量調節弁
- 7：吸引口
- 8：コンデンサ
- 9：電圧計

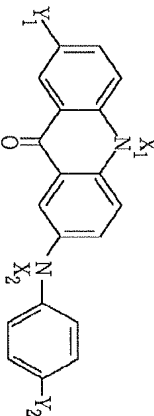
【公報種別】 特許法第17条の規定による補正の掲載  
【部門区分】 第6部門第2区分  
【発行日】 平成13年9月26日(2001. 9. 26)

【公開番号】 特開平10-307427  
【公開日】 平成10年11月17日(1998. 11. 17)  
【年通号数】 公開特許公報10-3075  
【出願番号】 特願平9-132961  
【国際特許分類第7版】

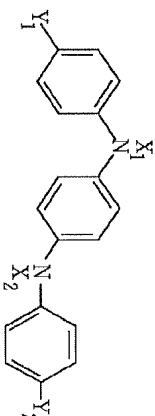
G03G 9/09  
9/087  
F11  
G03G 9/08 361  
321  
384

【手続補正書】  
【提出日】 平成12年12月15日(2000. 12. 15)  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 明細書  
【補正対象項目名】 全文  
【補正方法】 変更  
【補正内容】  
【書類名】 明細書  
【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

化合物 (1)



化合物 (2)



(上記式 (1) 及び (2) 中、  
 $X_1, X_2 = H, Me$   
 $Y_1, Y_2 = H, C\ell, Me$ )

【請求項2】 化合物 (1) 及び化合物 (2) の含有量が100ppm以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。  
【請求項3】 キナクリドン系着色剤が、C. I. Pigment Orange 48, C. I. Pigment Orange 49, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 202, C.

1. Pigment Red 206, C. I. Pigment Red 208, C. I. Pigment Red 209, C. I. Pigment Violet 19及びC. I. Pigment Violet 42のいずれかである請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 トナー粒子中に、酸価が5〜20mg KOH/gの極性樹脂を含有する請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷像を現像するための静電荷像現像用トナーに関する。更に詳しくは、高画質で色再現性に優れ、帯電的に安定したフルカラー用トナーとして好適なマゼンタ色の静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、デジタルフルカラー複写機やプリンタが実用化され、解像力や階調性はもとより、色むらのない色再現性に優れた高画質画像が得られるようになってきた。デジタルフルカラー複写機においては、色画像原稿を、B(ブルー)・G(グリーン)・R(レッド)の各色フイルターで色分解した後、オリジナル画像に対応した20μm〜70μmのドット径からなる潜像を、Y(イエロー)・M(マゼンタ)・C(シアン)・B(ブラック)の各色の現像剤を用い減色混合作用を利用して現像する。この場合、白黒複写機と較べ多量の現像剤を感光体から転写材に転写させる必要があることや、将来の更なる高画質化に対応すべく、より微小ドット潜像に対応し、忠実に現像し得るように微小粒径の現像剤への要求が予想される。

【0003】 しかし、高画質化の要求に伴いトナー粒径を小さくすると、フルカラー画像の解像力や鮮映性は確かに満足のおく方向となるが、微粒子化に伴って様々な影響が生じることが分かってきた。先ず、トナー粒径を小さくすると、トナー内における着色剤の偏在がそれだけ大きくなり、このため帯電特性に影響を受け易くなるという問題が生じる。従って、従来以上に、カラートナー各色のトナー粒子内における着色剤の分散が良好で、バランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有するトナーが要求される。

【0004】 又、このトナー粒径の微粒子化の流れに對し、製造法の観点からも下記のような課題が生じてきた。従来、電子写真プロセスに用いる現像剤は、一般的には、ポリエステル、スチレンアクリル共重合体、エポキシ樹脂等の結着樹脂に、着色剤や荷電制御剤、更には離型剤を加えて溶媒溶解し、均一に分散せしめた後、所定の粒度に粉碎し、更に、粉砕物中の通孔の微粉及び粗粉を分級器を用い除去する粉砕法によりトナー粒子を

製造し、現像剤としている。しかしながら、粉砕法により得られたトナー粒子のコルターカランターにより割定した平均粒径が、7μm以下と微細になるに連れ、従来では製造の際に問題にならなかった使用原材料の均一分散性や、効率の悪い粉砕性、更には、マゼンタの粒度分布のトナー粒子の分級等が極度に難しくなる傾向にある。加えて、粉砕法によって得られるトナー粒子では、顔料の露出や、各トナー粒子間の偏在が生じ易くなるため、顔料そのものの吸湿性等に伴う帯電性の制御が重要な課題となつてきている。

【0005】 これに対し、近年製造法の観点よりこの課題の解決を図るものとして、重合性単量体を媒体中で直接重合してトナーを得るという製造法(以下、重合法と呼ぶ)がブローマアツツされるようになってきた。重合法とは、例えば、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報及び特公昭51-14895号公報等に提案されているような、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有し、更に必要に応じて、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を、均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を用い、この単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続相、例えば、水相中に適当な攪拌機を用いて分散せし、同時に重合反応を行わせて、所望の粒径を有するトナー粒子を得る方法である。

【0006】 この重合法によるトナーの製造方法では、粉砕工程を必要としないため、現像剤に脆性を付与せしめる必要がなく、マゼンタの粒度分布を保ったままトナー粒径の微小粒径化が容易に行える。又、油滴表面が均一となるために、極性物質をトナー粒子表面に均一に存在させることができるため、帯電分布もマゼンタとなる。加えて、トナー粒子の表面に、疎水性の材料である離型剤や着色剤等が露出しづらいため、トナー粒径が微小となっても、実質的に離型剤や着色剤等の影響は極めて小さい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、重合法によるトナーの製造方法は、以上のように、トナーの微粒子化に対して優れた特徴を有しているが、特に、トナー中に含有させる着色剤の種類によつては、粉砕法により得られたトナーの場合と比較して帯電速度の低下が見られ、潜像の微小ドットに対応し、原稿に忠実に再現性が得られず、高画質が得られない場合があった。特に、キナクリドン系顔料は、鮮明なマゼンタ色を与え、且つ耐光性に優れた堅牢度の高い顔料であり、カラートナーの着色剤として有用であるが、キナクリドン系顔料をトナー中に含有させた場合にこの傾向が強かった。

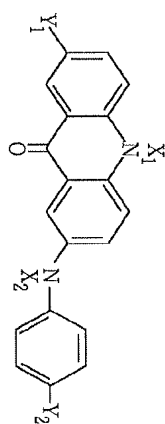
【0008】 従つて、本発明の目的は、上述の如き欠点を解決した静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。即ち、本発明の目的は、画調初期におけるカラーを抑え、帯電特性に優れた静電荷像現像用カラートナ

5  
一を提供することにある。更に、本発明の目的は、極めて鮮明で可光性に優れたマゼンタ色のカラー画像が得られる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

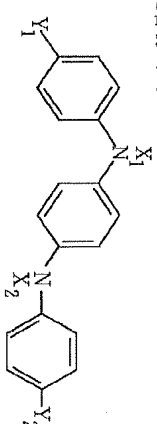
【0009】

【課題を解決するための手段】上記した本発明の目的は、下記の発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも重合性単量体と着色剤を含む重合性単\*

化合物 (1)



化合物 (2)



(上記式 (1) 及び (2) 中、  
 $X_1, X_2 = H, Me$   
 $Y_1, Y_2 = H, Cl, Me$ )

【0011】本発明の静電荷像現像用トナーは、特に、トナー中に含有された着色剤が、C. I. Pigment Orange 48, C. I. Pigment Orange 49, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 202, C. I. Pigment Red 206, C. I. Pigment Red 209, C. I. Pigment Violet 19, C. I. Pigment Violet 42等のキナクリドン系顔料である場合に優れた効果が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、重合法によって形成されるものであるが、その構成材料のうちの着色剤がキナクリドン系着色剤であって、且つ重合トナー粒子中に上記一般式で示される化合物 (1) 及び化合物 (2) の総含有量が500 ppm以下に制御されていることを特徴とする。先ず、以下に、本発明の静電荷像現像用トナーを上記のように構成した理由について説明する。

【0013】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭

6  
\* 量体組成物を重合して得られるトナー粒子を含む静電荷像現像用トナーにおいて、着色剤がキナクリドン系着色剤であって、且つ上記トナー粒子中の下記一般式で示される化合物 (1) 及び化合物 (2) の総含有量が500 ppm以下に制御されていることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【0010】

意検討の結果、重合法によってトナーを製造した場合に、着色剤として、シアネン顔料やイエロー顔料を使用した場合と比較し、マゼンタ用の着色剤として使用されるキナクリドン顔料を使用すると、トナー表面への着色剤の偏りが顕著となることを見だし、更に、この原因として、顔料中に含まれる上記の式で表される化合物 (1) 及び化合物 (2) (以下、化合物 (1) 等と呼ぶ) の量が重要な要因となっており、これらの化合物の総含有量が特定の値以下となるような制御を行えば、帯電特性の向上が図られることを知見して本発明に至った。

40

【0014】即ち、これは、上記の式で表される化合物 (1) 等は、いずれも正の帯電性を有する化合物であり、トナーに対する帯電阻害効果と、トナー表面に顔料を局在化させる効果を有するため、結果として、トナー粒子中にこれらの化合物の総含有量が多いと帯電速度が低下してしまい、画像上への初期カブリ等の影響が現れるものと考えている。

【0015】又、本発明において、その総含有量を制御するように構成した上記の化合物 (1) 等は、その詳細は不明であるが、キナクリドン系顔料を製造する際に副生成物として得られるものである。そしてそれは、公知

7  
のキナクリドン粗顔料製造法においては勿論のこと、その後に開発された製造方法である、例えば、米国特許2, 969, 366号明細書、米国特許2, 821, 529号明細書、米国特許3, 793, 327号明細書、米国特許3, 160, 510号明細書、米国特許2, 969, 366号明細書、米国特許4, 310, 359号明細書等に記載されている全てのキナクリドン系顔料の製造方法において発生する。しかし、本発明者らの検討によれば、製造の際に、強酸や多量の熱による処理が少ない方法を適宜選択することによって、これらの化合物の量を減少させることが可能であることがわかった。又、これに加えて、顔料生成後も、カルボン酸や希硫酸等の酸、テトラヒドロフランやジメチルスルホキシド等の有機溶媒や熱水等による公知の洗浄方法を繰り返すことによってほとんど除去することが可能であることがわかった。更に、本発明の静電荷像現像用トナーのように、重合法でトナーが製造される場合にあつては、水性媒体中で重合させる工程等の過程においても、上記の化合物 (1) 等の量を減少させることが可能であることがわかった。従って、これらの方法を考慮すれば、トナー粒子中の上記の化合物 (1) 等の総含有量を適性な値に制御することが可能であり、本発明の静電荷像現像用トナーが容易に得られる。

【0016】特に、先の一般式で表される化合物 (1) 等がトナー粒子中に含有された場合に、帯電阻害性を示すのは、キナクリドン系顔料のうちでも、化合物 (1)

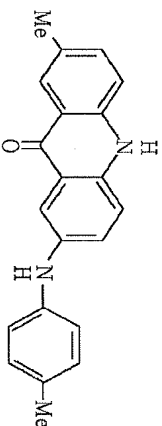
8  
或いは化合物 (2) の構造に類似した化合物である顔料、具体的には、C. I. Pigment Orange 48, C. I. Pigment Orange 49, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 202, C. I. Pigment Red 206, C. I. Pigment Red 209, C. I. Pigment Violet 19, C. I. Pigment Violet 42等の顔料であることがわかった。従って、これらの顔料を含むトナーの場合に、特に、本発明のような構成とすれば、その帯電阻害性が改善され、良好な帯電特性を有するトナーが得られる。

【0017】上記した一般式で示される化合物 (1) 等としては、具体的には、下記に挙げる化合物 (1-A)、(1-B) 及び (1-C)、更に、化合物 (2-A) 及び (2-B) が挙げられる。そして、これらの中でも、構造的には、2級アミンを多く含む下記の構造を有する (1-A) 及び (1-B) の化合物の含有量が多いと、帯電阻害性が大きく、得られる画像上に初期のカブリを生じ易い。従って、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、特に、これらの構造を有する化合物が、トナー中に含まれないように極力抑制することが好ましい。

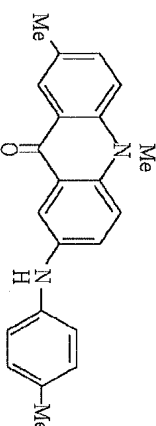
【0018】



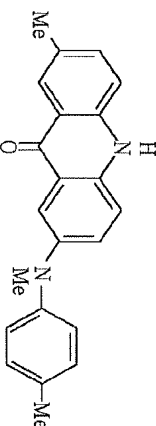
## 化合物 (1-A)



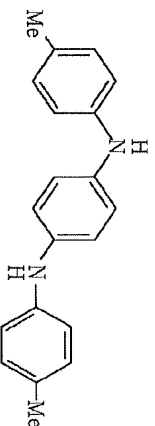
## 化合物 (1-B)



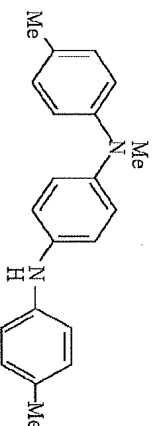
## 化合物 (1-C)



## 化合物 (2-A)



## 化合物 (2-B)



の検量線から、測定試料中の化合物 (1) 等の量を定量する。更に、この値から、トナー中に含まれる化合物

(1) 等の含有量を求める。

【00221】本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含む重合性単量体組成物を重合して得られる重合トナー粒子を含むが、この際に行う重合法によるトナーの製造工程において、水相中における微小液滴の安定化を図ることや、得られる重合トナーに各種特性を付与するため、更には、これらと共にトナー中に含有されてくる上記で述べた化合物 (1) 等を帯電的に押さえ込むため、単量体成分の他に、ネガ性の極性樹脂を添加することが好ましい。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと (メタ) アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエスチル樹脂、或いはエポキシ樹脂が好ましく挙げられ、特に、その酸価が特定の値に制御されたものを使用することによって、製造法における安定性と、得られるトナーの帯電性特性の安定化の両立が達成できる。

【00221】即ち、本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合に、重合に供される重合性単量体組成物中に、酸価が5～20mg KOH/gである極性樹脂を含有させることが好ましく、より好ましくは、該極性樹脂を含むトナーの酸価が0.02～15mg KOH/gとなるようにすることが好ましい。含有させる極性樹脂の酸価が20mg KOH/gを超えると、或はトナーの酸価が15mg KOH/gを超えると、化合物 (1) 等が酸性物質の乳化剤として働き、製造安定性や、得られるトナーの環境帯電安定性が低下する。一方、トナーの酸価が0.02mg KOH/g未満であると、製造時における着色剤のトナー表面への偏在が顕著になってくるため、化合物 (1) 等の影響が現れ易くなり、トナーの環境帯電安定性が変動し易くなり好ましくない。尚、上記の極性樹脂の代わりに、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の酸基を有する極性重合性モノマーを添加して化合物 (1) 等を帯電的に押さえ込むことも可能ではあるが、重合法における製造安定性の低下が著しくなる傾向がある。

【00231】本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合に用いる重合性単量体組成物を構成する単量体成分や他の成分については、従来公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、本発明に用いられる単量体成分としては、従来公知の単量体が好ましく用いられるが、具体的に、例えば、スチレン、 $\alpha$ - $\alpha$ -( $m$ -、 $p$ -)メチルスチレン、 $m$ -( $p$ -)エチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアチル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメ

チルアミエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の (メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独で用いてもよいが、一般的には、ポリマーハフゾック第2版III(出版)のP139～192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の値が40～85℃を示すようになるように、上記に挙げた単量体を適宜混合して用いる。即ち、理論ガラス転移温度  $T_g$  が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方85℃を超える場合は、結晶性部分の残存による粒塊が画像上に生じ、特にフルカラートナーの場合においては、OH画像の透明性を著しく低下させるので画質向上の面から好ましくない。

【00241】上記のような単量体を重合して形成される樹脂の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定できるが、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、該方法によって測定された樹脂成分の数平均分子量 ( $M_n$ ) が、5,000～1,000,000であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が2～100を示す樹脂と結合樹脂として用いることが好ましい。

【00251】以下、本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合に用いる重合性単量体組成物を構成する単量体成分以外の他の成分について説明する。先ず、本発明においては、トナー粒子に離型作用を付与しオフセットの発生を避けるために、上記した単量体を重合して得られる樹脂中に低軟化点物質を添加せしめてもよい。この際、ASTM D3418-8に準拠して測定した熱分解曲線の主体版大ピーク値が50～180℃を示す化合物を用いることが好ましい。即ち、極大ピーク値が50℃未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として高温オフセット性が弱くなるので、特にフルカラー現像剤には好ましくない。一方、極大ピーク値が180℃を超えると、現状では、軟化点物質の結晶性や分散性が損なわれるため、定着性や透明性の面から好ましくない。

【00261】本発明で行った上記の極大ピーク値の温度の測定には、例えば、パーキンエルマー社製DSC-7を用いた。そして、装置検出部の温度補正は、インジウムと亜鉛の融点を用いて行い、熱量の補正にはインジウムと亜鉛の融点を用いた。サンプルはアルミニウム製ベーンに入れ、対照側には空ベーンをセットして、昇温速度10℃/minにて測定を行った。

【00271】本発明に用いられる上記したような特性を有する低軟化点物質としては、具体的に、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フイブナー、トロピックス、アミドワックス、エステルワックス、

【00191】本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、先の一様式で表される化合物 (1) 等の総含有量は、トナー全量に対し、500ppm以下、好ましくは100ppm以下、更に好ましくは20ppm以下と、極力トナー中にこれらの化合物が含まれないようにすることが好ましい。即ち、トナー中の化合物 (1) 等の総含有量が500ppmを超えると、トナー帯電の立ち上がりや阻害し、複写機等に搭載した場合に初期画像にカブリが生じ易くなる。

【00201】本発明の静電荷像現像用トナーにおける、化合物 (1) 等のトナー中の存在量 (総含有量) は、次の方法で測定した値として定義した。先ず、トナー10

gを1mgの単位で正確に秤量し、200mlのナフラスコに入れ、これに0.5Nの硫酸100mlとエタノール10mlを加え、還流装置をつけて110℃のオイルバス中で4時間還流させる。その後、室温まで徐冷し、内容物を0.5NのKOH水溶液で中和した後、濾過し、濾液を水クロロホルムで分液して (各50ml×4回)、有機相の部分を取り出す。そして、該有機相を、濃縮及び脱水した後、必要ならば液体クロマトグラフィー等の分離操作を行った後、得られた化合物を1mlのクロロホルムに溶解させ、420nmで、比色分析を行う。この際、先に構造式を示した化合物 (1-A) を用いて標準溶液を作つて、検量線を作成し、こ

ス、高脂肪脂肪酸及びこれらのグRAFT/ブロック化合物等が挙げられる。

【0028】本発明に用いる重合性単量体組成物中には、トナー粒子の帯電特性を向上させるために荷電制御剤を含有せよともい。本発明で使用する荷電制御剤としては、従来公知のものを利用できるが、無色で、トナーの帯電スピードを速くし、且つ一定の帯電量を安定して維持するようにし得る荷電制御剤が好ましい。更に、本発明において重合法として直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く、水系への可溶化物のない場合、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。トニ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ直分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カーボスルホン等が利用できる。また、ホジ系として四級アソニウム塩、該四級アソニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。又、これらの荷電制御剤は、樹脂100重量部に対して0.5〜10重量部混合させることが好ましい。

【0029】しかし、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、上記した荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像法を用いた場合には、キヤリヤード摩擦帯電を利用すればよく、又、非磁性・成分グレートトナインジ現像法を用いた場合において、プレーン部材やスリー部材との摩擦帯電を積極的に利用することによってトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0030】本発明の静電荷像現像用トナーを製造する場合に、直接重合法を利用する場合に、重合開始剤として、例えば、2,2'-アソビス-(2,4-ジメチルペントロリル)、2,2'-アソビスイソブチロニトリル、1,1'-アソビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アソビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルペントロリル、アソビスイソブチロニトリル等のアソ系重合開始剤、ペソノールペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシド、カーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロペンソノールペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物質系重合開始剤を用いることが好ましい。

【0031】これらの重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、単量体に対して0.5〜20重量%が添加される。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合して利用すればよい。又、本発明においては、重合度を制御するために、従来公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加して用いることが可能である。

【0032】本発明の静電荷像現像用トナーの製造に、

直接重合法として水性媒体中で行なう懸濁重合法を利用する場合に、下記に挙げるような分散剤を、水相に均一に分散させた水性媒体を用いるとよい。例えば、無機系の分散剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。又、有機系の分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられる。本発明においては、これら分散剤を、重合性単量体100重量部に対して0.2〜2.0重量部使用することが好ましい。

【0033】又、これら分散剤は、市販のものをそのまま用いてもよいが、細かい均一な粒度を有す分散粒子を得るためには、例えば、分散媒中に高速撹拌下に、上記に挙げたような無機化合物を生成させて得ることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速撹拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すること、懸濁重合法に用いるのに好ましい、水相中に均一に安定して分散された微細な分散剤粒子を得ることができ、このようにすれば、小粒径のシヤーマナ粒度分布を有するトナー粒子を得ることができ、又、この際に、分散剤の更なる微細化のために、0.001〜0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。具体的には、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えば、トリアジン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ベンジデシル硫酸ナトリウム、オクタシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリル酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム等の界面活性剤が好ましく用いられる。

【0034】本発明の静電荷像現像用トナーの製造に、直接重合法を用いる場合においては、具体的には、以下の如き製造方法によってトナーを製造することができ、先ず、重合性単量体中に、着色剤、必要に応じて低軟化物質からなる難溶性、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザや超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を作製し、これを分散剤が均一に含有されている分散媒中にいれて、通常の撹拌機またはホモミキサーやホモジナイザ等により分散せしめる。その際には、好ましくは、単量体組成物の液滴が所望するトナー粒子のサイズを有するようになるように、撹拌速度及び時間を調整して造粒する。造粒後は、分散安定剤的作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の撹拌を行えばよい。

【0035】上記した造粒工程に続いて単量体の重合を行なうが、重合温度は40℃以上、一般的には50〜90℃の温度に設定して重合を行う。又、重合反応後半に昇温してもよく、更に、トナー一定量時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために、反応後半、又は反応終了後に一部水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄及びろ過して回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体100重量部に対して、水300〜3,000重量部を分散媒として使用するが好ましい。

【0036】次に、本発明で用いた各種の測定方法について述べる。先ず、粒度分布の測定方法について述べる。トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTAA-II型（コールター社製）或いはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、更に、個数分布及び体積分布を出力するためのインテグレイズ（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続したものを用いる。又、測定の際に用いる電解液には、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整して用いるが、例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）を使用できる。測定法としては、上記の電解液水溶液約100〜150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくは、アルキルベンゼン系ルフトオン界面活性剤を0.1〜5mlに加え、更に測定試料を2〜20mg加える。そして、試料を懸濁した電解液を、超音波分散器で約1〜3分間分散処理を行ない、前記したコールターマルチサイザーによりパーティチャーとして100μmパーティチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。そして、その体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径(D4：各パーティクルの中央値をパーティクルの代表値とする)を求めた。

【0037】次に、本発明で使用する樹脂の分子量の測定方法について述べる。本発明において、樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定する。

$$Q = \frac{W_1 - W_2}{T \times W_0} \times \frac{C \times V}{(W_1 - W_2)} = \frac{C \times V}{T \times W_0}$$

（上記式中、V（ボルト）は電位計9の電位、C（μF）は8のコデンサ容量、W<sub>2</sub>（g）は吸引後の測定容器の重量、Tはトナー/キャリア比である。）

【0041】又、トナーの環境帯電安定性は、上記のようにして測定したトナーの摩擦帯電電量Qの高温高湿下（35℃、90%RH）での値と、低温低湿下（15℃、10%RH）での値の差[ΔQ（mC/kg）]を用いて評価した。

【0042】次に、本発明で使用する極性樹脂等の酸価の測定方法について述べる。トナーサンプル2〜10g

＊一）により測定した。具体的なGPCの測定方法としては、予め、現像剤をソックスレー抽出器を用いたトルエン溶剤で60時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に難溶性等の低軟化点物質は溶解するが樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えば、クロホルム等で充分洗浄し又は抽出を行った後、THF（テトラヒドロフラン）に可溶した溶液を、ポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブレンフィルターで濾過し、これを測定用サンプルとした。そして、オクターブ社製の分子重量測定装置Y150Cを用い、カラム構成を、昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結したものとし、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用いて分子量を測定した。

【0038】次に、本発明において用いた摩擦帯電量測定方法について述べる。図1は、トナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、下記のようにして測定する現像剤を準備する。摩擦帯電量を測定しようとするトナー（外添剤はない）と、キヤリアとの混合物を50〜100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約5分間手で振とうして帯電量測定用の現像剤とする。尚、キヤリアはシリコンコートされたフェライトキヤリア（400メグジュベンス品）とし、トナーとキヤリアの重量比は7：93とする。

【0039】次に、図1に示すように、底に500メグジュメのスクリーン3のある金属製の測定容器2に、上記の混合物（現像剤）W<sub>0</sub>（g）を約0.5〜1.5g入れ、金属製の蓋4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW<sub>1</sub>（g）とする。次に、測定容器と接する部分は少なくとも絶縁性の吸引機1において、吸引口7から吸引し、風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を2,450hPaとすること。この状態で充分、好ましくは2分間温度吸引を行うトナーを吸引除去する。

【0040】このときのトナーの摩擦帯電電量Q（mC/kg）はトナー100%補正すると下記のように定義される。

$$Q = \frac{W_1 - W_2}{T \times W_0} \times \frac{C \times V}{(W_1 - W_2)} = \frac{C \times V}{T \times W_0}$$

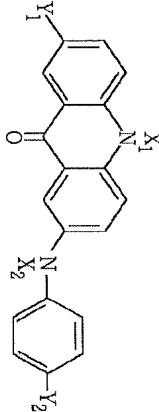
を2000mlの三角フラスコに秤量し入れ、更にこの中に、メタノール：トルエン＝30：70の混合溶媒約50mlを加えてトナーを溶解させる。そして、0.1%のフロムチモールアルコールの混合指示薬を用い、予め測定された0.1N水酸化カリ/エタノール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算で酸価を求める。酸価＝KOH（ml数）×F×56.6.1/試料重量（g）（上記式中Fは、0.1N水酸化カリ/エタノール溶液のフランクナーである）

【0043】次に、本発明における着色力の評価方法に

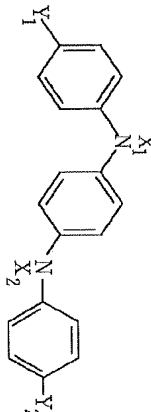
ついで述べる。先ず、本発明のトナー7重量部に対し、ジリコン樹脂コーティングされたフエライトキヤリ9重量部を混合して現像剤とする。得られた現像剤を用いて、定着温度を可変とし、定着オイル塗布機構を省くよう改造したキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機にて、潜像を転写材上に転写し、画像を得た。このとき定着条件は転写材としては、光沢度Aの厚紙99g/cm<sup>2</sup>の紙を用い、トナーのり量0.5~0.7mg/cm<sup>2</sup>の単色ベタ画像を得て、該画像の光沢度が10~1.5になるよう定着温度を調整した。本発明においては、トナーのり量0.5mg/cm<sup>2</sup>の単色ベタ画像の画像濃度をもって着色力とする。

【00044】尚、画像の光沢度の測定は、JIS Z 8741の方法2に準拠して行い、画像濃度は、反射濃度\*

化合物 (1)



化合物 (2)



$$\left( \begin{array}{l} \text{上記式 (1) 及び (2) 中、} \\ X_1, X_2 = \text{H, Me} \\ Y_1, Y_2 = \text{H, C}\ell, \text{Me} \end{array} \right)$$

\*計RD918 (ベクベス社製) で測定した。

【00045】  
【実施例】本発明を以下に実施例を示すことでより具体的に説明する。

【着色剤の調製例1】  
90部の水と、下記的一般式で表されるジメチルキナリドン相結晶物 (P i g. Red 122) 10部よりなる懸濁物を、25℃に保持しながら攪拌式ボールミルで粉砕し、その後吸引濾過し、繰り返し水洗浄を行い、80℃の恒温槽で乾燥させることで化合物 (1) 等を0.91%含有しているジメチルキナリドン (a) を得た。

・サリチル酸金属化合物 2重量部  
・エニルワックス (極大ピーク値6.4.4℃) 3.5重量部

【00050】先に調製した分散液中に、上記で得られた重合性単量体組成物を投入し、12,000回転の回転数を維持しつつ15分間連続した。その後、高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根による攪拌機に攪拌器を変え、50回転で攪拌しつつ内温60℃で4時間、その後80℃に昇温させ4時間、重合を計8時間連続させた。重合終了後、スラリーを給知し、希塩酸を添加して分散相を除きせしめた。更に、洗浄し、その後に乾燥を行うことで本実施例のヤゼンタトナー粒子を得た。上記で得られたトナー粒子を、コーンダーカワンダーで測定したところ、重量平均粒径が6.2μmで、個数変動係数が28%であった。又、トナーの酸価は、0.07mg KOH/gであり、熱硫酸抽出によって測定した化合物 (1) 等の定量値は38ppmであった。

【00051】次に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添し、流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、現像剤の耐久評価を行ったところ、23℃、60%RHの条件下での2万枚耐久後も現像性が低下することなく、安定して、鮮明且つ良好なヤゼンタ画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帯電性の低下によって起こる飛散の現象は生ぜず、安定したヤゼンタ画像が得られた。

【00052】比較例1

実施例1の処方の中で、顔料をジメチルキナリドン (a) に変更した以外は実施例1と同様に処理して、比較用のヤゼンタトナーを得た。得られたトナーの重量平均径は6.5μmであり、個数変動係数が3.5%であった。又、トナーの酸価は0.07mg KOH/gであり、熱硫酸抽出によって測定した化合物 (1) 等の定量値は580ppmであった。次に、実施例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。

【00053】更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行なった。この結果、23℃、60%RHの条件下、2万枚耐久の初期画像において、トナー飛散及びカブリが生じており、実施例1で得られたヤゼンタ画像と比べて劣るものであった。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、飛散等の現象が生じた画像が得られた。

【00054】実施例2  
実施例1の処方の中で、顔料をジメチルキナリドン (c) に変更した以外は実施例1と同様に処理して、本実施例のヤゼンタトナーを得た。得られたトナーの重量平均径は6.3μmであり、個数変動係数は4.0%であった。又、酸価は0.07mg KOH/gであり、熱硫酸抽出によって測定した化合物 (1) 等の定量値は150ppmであった。次に、実施例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。

【00055】更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。この結果、23℃、60%RHの条件下、初期画像で僅かなカブリが生じたものの、2万枚耐久後も現像性が低下することなく、安定して、鮮明且つ良好なヤゼンタ画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帯電性の低下によって起こる飛散の現象は生ぜず、安定したヤゼンタ画像が得られた。

【00056】実施例3

実施例2の処方の中で、結着樹脂の処方を、飽和ポリエステルレフタール酸-プロピレノキサイド変性ビスフェノールA-トリメリット酸 (酸価4.2、ビーク分重量:11000) を10重量部に代えた以外は実施例1と同様に処理して、本実施例のヤゼンタトナーを得た。得られたトナーの重量平均径は7.0μmであり、個数変動係数は3.4%であった。又、酸価は0.02mg KOH/g、熱硫酸抽出によって測定した化合物 (1) 等の定量値は180ppmであった。次に、実施例1の場合と同様に、得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添して流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーテイングされたフエライトキヤリア9.3重量部を混合して2成分系現像剤とした。

【00057】更に、得られた現像剤をキヤノン製フルカラー複写機CLC500改造機に搭載して画出しを行ない、実施例1と同様にして現像剤の耐久評価を行った。この結果、23℃、60%RHの条件下、初期画像で僅かなカブリが生じたものの、2万枚耐久後も現像性が低下することなく、安定して、鮮明且つ良好なヤゼンタ画像が得られた。更に、7日間放置後の最初の画像評価においても、帯電性の低下によって起こる飛散の現象が僅かに生じたが、実用上問題ないレベルであった。

【00058】上記の実施例及び比較例で得られたトナーの物性を、下記の表1にまとめて示した。

表 1：実施例、比較例で得られたトナーの物性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
重量平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	6.2	6.3	7.0	6.5
変動係数 (%)	28	40	34	35
極性樹脂の酸価( $\text{mgKOH/g}$ )	15	15	4.2	15
トナー酸価 ( $\text{mgKOH/g}$ )	0.07	0.07	0.02	0.07
化合物(1)塗の含有量 (ppm)	38	150	180	580
$ \Delta Q $ ( $\text{mC/kg}$ )	2	4.1	5.3	12
2万枚耐久後帯電量 ( $\text{mC/kg}$ )	- 29.2	- 28.7	- 28.3	- 26.4
備考			放置後帯電初期及び放電低下が僅量あり	放置後帯電初期及び放電低下がある

【0059】

20

【符号の説明】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、  
副副初期におけるカブリを抑え、帯電特性に優れ、極めて鮮明で耐光性に優れたヤセシタ色のカラー画像が得られる静電荷像現像用カラートナーが提供される。更に、本発明によれば、製造安定性や、得られるトナーの環境帯電安定性に優れた静電荷像現像用カラートナーが提供される。

【図面の簡単な説明】

- 1：吸引機
- 2：測定容器
- 3：メッシュクリーン
- 4：蓋
- 5：真空計
- 6：風量調節弁
- 7：吸引口
- 8：コンデンサー
- 9：電位計

【図 1】 トナーのトリガ帯電量を測定する装置の概略を示す説明図である。

30